Ueber die

α-Aethylidenglutarsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

AUGUST EGGERT

aus **Kloster Neuendorf** (Preussen).

BASEL

Druck der Schweizer. Verlags-Druckerei

1898.

Ueber die

α-Aethylidenglutarsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

AUGUST EGGERT

aus Kloster Neuendorf (Preussen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

Druck der Schweizer. Verlags-Druckerei

1898.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *J. Piccard* für das hülfreiche Entgegenkommen und das rege Interesse an meinen Studien, sowie Herrn Privatdocenten Dr. *F. Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit und den bewährten Rat, welchen er mir während der Ausführung derselben stets in reichem Masse erteilte, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

MEINEN ELTERN

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0144

Einleitung.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über den Verlauf der von *Perkin* entdeckten Reaktion zwischen Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und den Natriumsalzen gewisser Fettsäuren erkannte *Fittig*, dass die erste Phase der Reaktion in einer Art Aldolkondensation zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz der Fettsäure besteht, und dass die so gebildeten Oxysäuren secundär durch Abspaltung von Wasser und ev. Kohlensäure in ungesättigte Verbindungen übergehen.

So erhielt er aus Acetaldehyd und bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid das Natriumsalz einer zweibasischen γ-Oxysäure, welche sich im freien Zustand in eine Lactonsäure, die Methylparaconsäure, verwandelte. Die Umsetzungen verliefen nach folgenden Gleichungen:

$$CH^3\,CHO + \begin{matrix} H^2C - COONa \\ | \\ H^2C - COONa \end{matrix} = CH^3\,CH\,(OH)\,\begin{matrix} COONa \\ | \\ CH^2\,COONa \end{matrix}$$

$$CH^3\,CH\,(OH) - \begin{matrix} COONa \\ | \\ CH \end{matrix} - CH^2\,COONa + 2\,HCl =$$

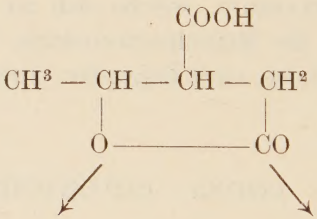
$$= CH^3\,\begin{matrix} CH - \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH \end{matrix} - CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ O\text{———}CO \end{matrix} + H^2O + 2\,NaCl$$

(Methylparaconsäure).

Wurde diese trocken destilliert, so traten hauptsächlich zwei Reaktionen auf: ein Teil der Säure spaltete blos den Lactonring auf, und es entstanden durch Umlagerung zwei der Methylparaconsäure isomere, zweibasische ungesättigte Säuren; der grösste Teil aber verlor ausserdem noch Kohlensäure aus der mittelständigen COOH-gruppe, so dass eine einbasische Säure resultierte.

Von den beiden zweibasischen Säuren, welche ungefähr in gleichen Mengen auftraten, hatte die eine die Doppelbindung in der $\beta\gamma$-, die andere in der $\alpha\beta$-Stellung. Diese letztere ist, direkte Versuche sprechen dafür, wahrscheinlich nur ein bei der hohen Temperatur entstandenes Umlagerungsprodukt der ersteren. — Die einbasische Säure war ebenfalls $\beta\gamma$-ungesättigt (Ann. 255,1).

In Formeln stellen sich also diese Vorgänge folgendermassen dar:



1.) $CH^3-CH=C(COOH)-CH^2-COOH$
(Methylitaconsäure)

3.) $CH^3CH=CH-CH^2-COOH$
(Aethylidenpropionsäure)

2.) $CH^3-CH^2-C(COOH)=CH-COOH$
(Methylcitraconsäure)

Indem nun *Fittig* und seine Schüler statt Acetaldehyd andere Aldehyde, und statt bernsteinsaures noch brenzweinsaures Natrium anwandten, stellten sie eine grosse Anzahl substituierter Paraconsäuren dar, und gelangten durch trockene Destillation derselben zu einer noch grösseren Zahl von ungesättigten Säuren.

Das qualitative Ergebnis dieser Versuche war bei allen einfach substituierten Paraconsäuren dem bei der Methylparaconsäure erhaltenen im allgemeinen völlig gleich; in den meisten Fällen trat sogar noch eine Vereinfachung der Verhältnisse dadurch ein, dass nur eine einzige zweibasische, die $\beta\gamma$-Säure entstand.

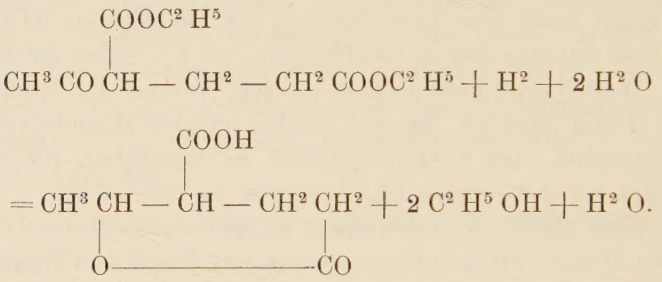
Diese Unveränderlichkeit in dem Verlauf der Reaktion regte *Fittig* dazu an, aus den nächst höheren Homologen der Paraconsäure, den γ-carboxylierten δ-Oxysäuren, die Darstellung der $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren zu versuchen.

Zum Zweck der Gewinnung solcher zweibasischen Oxysäuren brachte *Fittig* in Gemeinschaft mit *Roedel* und *Bronnert* (Ann. 282,334) Benzaldehyd resp. Isovaleraldehyd mit glutarsaurem Natrium zusammen; aber es stellte sich heraus, dass es nicht möglich war, die Kondensation so zu leiten, dass eine Oxy- resp. Lactonsäure gebildet wurde, sondern dass anstatt dieser stets die isomere zweibasische, ungesättigte Säure entstand und diese auch nur in einer Ausbeute von 2 bis $2^1/_2{}^0/_0$ der berechneten Menge.

Die erste praktisch brauchbare Methode zur Darstellung von γ-carboxylierten δ-Lactonen und damit auch, wie sich zeigte, eine allgemeine Sythese von $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren lieferte *Fichter* (Ber. 29,2467). Das Prinzip derselben beruht auf der Reduktion von Ketonsäureestern, welche sich von der Glutarsäure durch Substitution eines in der α-Stellung befindlichen Wasserstoffatoms durch einen Säurerest ableiten, und Zersetzung der so entstandenen Oxy- resp. Lactonsäuren durch trockene Destillation. Hierbei finden analoge Vorgänge statt, wie bei den von der Bernsteinsäure sich ableitenden Paraconsäuren.

Fichter zeigte dann ferner in Gemeinschaft mit *Gully* (Ber. 30,2047), dass man an Stelle der Glutarsäure auch das nächst höhere Homologe, die Adipinsäure, anwenden und so zu $\delta\,\varepsilon$-ungesättigten Säuren gelangen kann.

Das erste Beispiel, an welchem er die Brauchbarkeit seiner Methode nachwies, war die Destillation der Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure, welche er aus dem Acetoglutarsäureester erhalten hatte.

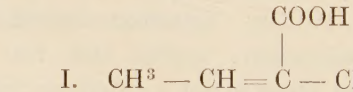


(Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure)

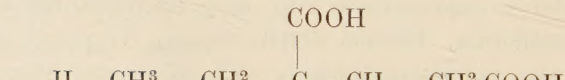
Diese lieferte zwei ungesättigte Säuren; eine einbasische flüssige, und eine zweibasische feste.

Die erstere charakterisierte *Fichter* als $\gamma\,\delta$-Hexensäure: $CH^3 — CH = CH — CH^2 — CH^2 — COOH$.

Für die zweite stellte er auf Grund ihrer analogen Entstehung mit der Methylita- resp. Methylcitraconsäure die beiden Formeln auf:



I. (α-Aethylidenglutarsäure)



II. (α-Aethylglutaconsäure)

Für die erstere Formel sprach der Umstand, dass nach Analogie mit den Paraconsäuren als primäres Umlagerungsprodukt der Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure jedenfalls eine $\gamma\,\delta$-ungesättigte Säure zu erwarten war. Dass aber eine Umlagerung in eine $\beta\,\gamma$-Säure stattgefunden, erschien deswegen zweifelhaft, weil keine Spur einer zweiten zweibasischen Säure nachzuweisen war und die entstandene durch die Mittel, welche die Methylita- in die Methylcitraconsäure und umgekehrt umlagerten, nicht verändert wurde.

Gegen die Formulierung als α-Aethylidenglutarsäure machte sich aber die Thatsache geltend, dass die physikalischen Eigenschaften der neuen Säure von denen der Isovaleralglutarsäure (Ann. 282,334) sich als gänzlich verschieden erwiesen. Erstere schmilzt bei 152° und ist in Chloroform, Ligroin, Benzol nahezu unlöslich, letztere hat den Schmelzpunkt 75° und wird durch die obigen Mittel leicht aufgelöst.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen herbeizuführen, ist der Zweck dieser Arbeit. Derselben liegt folgender Plan zu Grunde:

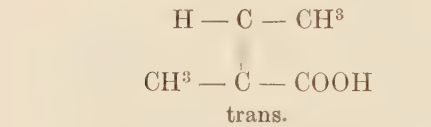
Zunächst wurde versucht, die Beweiskraft der Sythese heranzuziehen. Ist die neue Säure α-Aethylidenglutarsäure, so sollte sie sich nach der *Perkin*'schen Methode aus Acetaldehyd und glutarsaurem Natrium, oder nach *Claisen* durch Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumäthylat auf Acetaldehyd und Glutarsäurecester erhalten lassen. Beide Methoden führten jedoch zu keinem brauchbaren Resultat.

Die erste Thatsache, welche eine Prüfung der beiden Formeln gestattete, war die Entstehung der neuen Säure aus dem Ester der Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure durch Natriumäthylat, derselben Säure also, aus welcher sie sich bei der trockenen Destillation bildet. Diese von *Roser* und *Frost* (Ann. 220,254 resp. Ann. 226,353) bei dem Terebinsäurecester aufgefundene Reaktion lässt sich nicht mit der zweiten Konstitutionsformel vereinigen, ohne ganz auf die Analogie zu verzichten, und ohne in Widerspruch mit anderen Thatsachen

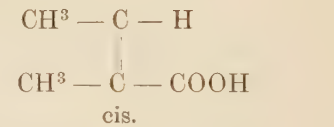
zu geraten. Sie spricht indessen entschieden für diejenige Auffassung, welche durch die erstere Formel zum Ausdruck gebracht wird.

Zur Gewissheit erhoben wurde diese Formel aber erst durch die Untersuchung der aus dem Hydro- und Dibromid der Säure durch Kochen mit Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukte.

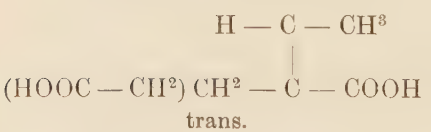
Die grosse Verschiedenheit der Aethylidenglutarsäure und der Isovaleralglutarsäure in ihren physikalischen Eigenschaften erklärt sich wahrscheinlich daraus, das beide Säuren verschiedenen stereoisomeren Reihen angehören, und zwar würde, wenn man die Raumformeln der beiden Säuren in Parallele setzen darf mit denjenigen der Angelica und Tiglinsäure, die Aethylidenglutarsäure die trans-, die Isovaleralglutarsäure die cis-Form darstellen:



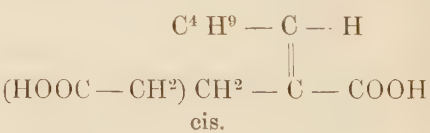
trans.
Tiglinsäure, Schm. 64,5°.



cis.
Angelicasäure, Schm. 45°.



trans.
α-Aethylidenglutarsäure.
Schm. 152°.



cis.
Isovaleralglutarsäure.
Schm. 75°.

Es wurde nun noch versucht, entsprechend dem Vorgange *Fittigs* bei den Itakonsäuren, die Aethylidenglutarsäure durch Kochen mit Natronlauge umzulagern, in der Hoffnung, hierdurch zu der stereoisomeren Säure zu gelangen. In der That wurde auch bei längerer Behandlung der Säure mit diesem Reagens zu etwa 5 – 6% ein Isomeres erhalten, welches ein mit dem Hydrobromid der α-Aethylglutarsäure identisches

Bromwasserstoffadditionsprodukt gab. Es hat sich aber bis jetzt nicht mit Sicherheit entscheiden lassen, ob die neue Säure stereoisomer oder stukturisomer mit der Aethylidenglutarsäure ist, da es nicht gelungen ist, aus dem noch vorhandenen Rest der umgelagerten Säure ein reines Dibromid zu gewinnen. Jedoch machen die bei der Darstellung des Bromadditionsproduktes auftretenden Erscheinungen hier die Stereoisomerie ziemlich unwahrscheinlich. Sie scheinen vielmehr dafür zu sprechen, dass durch das Kochen der Aethylidenglutarsäure mit Natronlauge die Doppelbindung in die $\delta\,\varepsilon$-Stellung verschoben ist. Die neue Säure hätte also die Formel:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH^2 = CH - CH - CH^2 - CH^2 - COOH. \end{array}$$

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Der zur Darstellung von Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure verwandte Acetoglutarsäureester wurde durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natracetessigester erhalten (*Wislicenus* Ann. 192,218) und durch Reduktion mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung unter gleichzeitiger Verseifung in die entsprechende Oxysäure übergeführt (*Fichter*. Ber. 29,2367.) Diese konnte dann der Lösung mittelst Aether entzogen und durch Hindurchsaugen eines getrockneten Luftstromes bei 125° in die Lactonsäure verwandelt werden. Die trockene Destillation derselben sowie die Trennung der hierbei entstandenen festen und flüssigen Säure geschah im allgemeinen ebenfalls unter Benutzung der von *Fichter* hierüber gesammelten Erfahrungen (l. c.) Nur empfiehlt es sich, wenn es speziell auf die Gewinnung der festen Säure ankommt, die Destillation so schnell auszuführen, als es das Schäumen des Kolbeninhalts erlaubt, und die Mutterlauge, welche man von den im Destillat sich allmählich ansammelnden Krystallen abgesaugt hat, nochmals der Destillation zu unterwerfen. Es wurde so eine Ausbeute von 30—35% vom Gewicht der angewandten, gut entwässerten Lactonsäure erzielt.

Des Zusammenhanges wegen seien die wichtigsten Erkennungsmerkmale der zweibasischen Säure, wie sie der *Fichter*'schen Beschreibung entnommen sind (Habilitat. Basel 1896) hier nochmals angeführt: Sie schmilzt bei 152°, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisiert aus

heisser Lösung in langen, kräftigen Säulen oder Nadeln. Aether löst sie sehr leicht, Benzol, Choroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther nur in Spuren oder gar nicht. Ihre Calcium- und Baryumsalze sind ebenfalls schon von *Fichter* untersucht, und durch sie ihre Zusammensetzung und Bibasicität bestätigt. Neu dargestellt wurde das Silber-Salz.

Dasselbe fällt durch Silbernitrat aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als weisser amorpher Niederschlag aus. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser gereinigt, lässt es sich ziemlich lange unverändert am Licht aufbewahren.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

I. 0,2830 gr Substanz gaben 0,2387 gr CO^2 und 0,0516 gr H^2O.
II. 0,2715 gr Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1575 Ag.

berechnet für $C^7H^8O^4Ag^2$	gefunden:	
	I.	II.
C = 22,58 %	22,78	
H = 2,15 %	2,03	
Ag = 58,06 %		58,01

Da die zweibasische Säure aus der δ-Lactonsäure vermutlich nur durch Umlagerung derselben entsteht, so wurde versucht, diese durch Erhitzen der Lactonsäure im geschlossenen Rohr zu bewerkstelligen, in der Hoffnung, dass hierdurch die Bildung von einbasischer Säure mehr unterdrückt würde. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt. Bei Temperaturen unter 200° war keine Veränderung zu bemerken, und bei höheren Temperaturen resultierte eine braune Schmiere, aus der sich keine feste Säure abscheiden liess. Dagegen hatte die Lactonsäure eine merkwürdige Veränderung erfahren, derart, dass beim nachherigen Destillieren fast keine zweibasische Säure entstand.

Versuche einer Synthese der Aethylidenglutarsäure.

Sicheren Aufschluss über die Konstitution der zweibasischen Säure würde eine Synthese geben, wenn sie sich durch Reaktionen ausführen lässt, welche nicht mit Umlagerungen verbunden sind. Für den vorliegenden Fall kämen die *Perkin-Fittig*'sche und die *Claisen*'sche Methode in Betracht.

Zur Ausführung der ersteren wurde Benzaldehyd mit glutarsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Als dieser Versuch resultatlos verlief, wurde statt Essigsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid verwendet, was nach gütiger Privatmitteilung von Prof. *Fittig* bessere Erfolge erwarten liess.

Ein Gemenge gleicher Molekeln trockenen, glutarsauren Natriums (70 gr), Glutarsäure-Anhydrid (45 gr) und überschüssigen Acetaldehyds (100 gr) wurden mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Als hierbei keine Veränderung zu bemerken war, wurde bei einem anderen Versuch das Gemisch in einem Autoklaven etwa $2-2^1/_2$ Stunden auf 100^0 erhitzt. Das Resultat war eine durch Polymerisation und Verharzung des Aldehyds entstandene braune, schmierige Masse. Dieselbe wurde mit heissem Wasser übergossen, mit Wasserdampf solange destilliert, als noch etwas Flüchtiges überging, der Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt. Dabei gingen die färbenden, harzigen Körper zum grössten Teil in den Aether, während die Hauptmenge der unveränderten Glutarsäure als Natriumsalz in der wässerigen Lösung blieb.

Die ätherische Lösung wurde nun anhaltend mit verdünnter Sodalösung geschüttelt: im Aether blieb eine ziemlich beträchtliche Menge einer schmierigen, neutralreagierenden Substanz zurück, mit der nichts weiter anzufangen war.

Aus der Sodalösung liess sich nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether eine Substanz gewinnen, welche durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit

Tierkohle und nachheriges Krystallisieren aus Wasser und später aus Chloroform gereinigt wurde. Sie hatte den Schmelzpunkt 97°, gab ein in heissem Wasser schwer lösliches Zinksalz und zeigte noch andere für Glutarsäure charakteristische Reaktionen.

Mehrere derartige, unter veränderten Bedingungen wiederholte Versuche gaben stets dasselbe Resultat.

Nun wurde versucht, das Ziel mit Hilfe der von *Claisen* (Ber. 23,976) angegebenen Reaktionen zu erreichen. Ein Gemisch von 85 gr Glutarsäureester und 55 gr Acetaldehyd, mit absolutem Aether verdünnt, wurde langsam unter Abschluss der Feuchtigkeit in einen in einem Kältegemisch stehenden Kolben von 2 Liter Inhalt tropfen gelassen, in welchem sich unter absolutem Aether 20,8 gr (2 Mol. auf 1 Ester) fein zerteiltes, metallisches Natrium befanden. Die anfangs eingetretene Gasentwicklung wurde bald träger und träger und hörte schliesslich ganz auf. Der Kolbeninhalt trübte sich gleichzeitig, und das zuerst mattglänzende Natrium überzog sich zum Teil mit einer dünnen, gelblichen Kruste, der Rest aber veränderte sich nicht. So blieb die Reaktion stehen und war selbst durch mehrstündiges, heftiges Schütteln nicht zum Weitergehen zu bewegen. Der Kolben blieb dann acht Tage lang im Eisschrank, wobei durch ein Quecksilberventil der Zutritt der Luft verhindert wurde. Während dieser Zeit war zwar das Gemisch beträchtlich dunkler geworden, auch hatte sich reichlich Harz abgeschieden; aber die für die regelrecht verlaufenden *Claisen*'schen Reaktionen so charakteristische, mehr oder oder weniger gallertartige Natriumverbindung fehlte. Dass überhaupt eine Reaktion in dem gewünschten Sinne stattgefunden hatte, musste aus der geringen Menge des freigewordenen Gases bezweifelt werden.

Der Kolbeninhalt wurde nun mit der auf das angewandte Natrium berechneten Menge Eisessig versetzt, hierauf Wasser dazugegeben und die ätherische Schicht von der wässerigen abgehoben.

Der nach dem Abdestillieren des Aethers gebliebene Rückstand wurde längere Zeit mit Baryumhydroxydlösung gekocht, wobei sich reichlich Harz abschied, das überschüssige Baryumhydroxyd durch Kohlensäure ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen.

Ebenso wurde die ursprüngliche, wässerige Lösung nach dem Ansäuern mit Aether extrahiert und beide Auszüge vereinigt. Nachdem die diesen noch beigemengte Essigsäure durch Erwärmen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbad unter Zusatz von Alkohol und unter fortwährendem Rühren rasch und fast vollständig vertrieben war, wurde mit Aether ausgeschüttelt, vom Aether abdestilliert, der Rückstand im Vacuumexsiccator über Kali getrocknet und mit kaltem Wasser digeriert. Hierbei löste sich alles glatt auf. Das Vorhandensein der gesuchten Säure war also höchst unwahrscheinlich. Zur Kontrolle wurde jedoch die wässerige Lösung nochmals mit Aether extrahiert, diesmal aber der getrocknete Rückstand mit wasserfreiem Chloroform erwärmt; aber auch jetzt blieb nichts ungelöst zurück.

Der Kondensationsversuch wurde nun unter mannigfachen Abänderungen wiederholt: Zunächst anstatt mit 2 Mol. Natrium mit 1 Mol., dann trat an Stelle von Acetaldehyd das Acetal und endlich wurde noch trockenes Salzsäuregas als Kondensationsmittel verwendet, nachdem sich auch Natriumäthylat als fruchtlos erwiesen hatte. Das Resultat war bei allen diesen Versuchen dasselbe wie beim ersten.

Fragt man nach der Ursache dieses Misserfolges, so sind vorderhand mehrere Möglichkeiten denkbar. Entweder ist die erwartete zweibasische Säure in einiger Menge entstanden; aber ihre physikalischen Eigenschaften sind durch die Gegenwart der Glutarsäure derartig verändert, dass sie durch die angewandten Mittel von dieser nicht getrennt werden konnte. Oder es hat sich ein ihr physikalisch Isomeres gebildet, welches in seinen Löslichkeitsverhältnissen der Glutarsäure

täuschend ähnlich ist. Endlich kann die Kondensation überhaupt ausgeblieben, oder nur in so schwachem Masse eingetreten sein, dass die ev. entstandene neue Säure von der grossen Menge Glutarsäure verdeckt wurde.

Die erste Vermutung ist nach hierauf bezüglichen Versuchen nicht dermassen zutreffend, dass dadurch ein Uebersehen der neuen Säure hätte verursacht werden können. Es hat sich zwar gezeigt, dass die zweibasische Säure vom Schmelzpunkt 152° in siedendem Chloroform bei Gegenwart von Glutarsäure sich in ziemlich beträchtlicher Menge auflöst und beim Abkühlen nur gleichzeitig mit dieser auskrystallisiert. Digeriert man aber ein Gemisch beider Säuren mit kaltem Wasser, so löst sich die Glutarsäure leicht und vollständig, die andere dagegen nur in Spuren auf. Oder hat man beide Säuren in ziemlich viel Wasser gelöst, so krystallisiert die neue Säure zuerst aus.

Einige Wahrscheinlichkeit hat die zweite Annahme, wenigstens scheint sich folgende Thatsache durch sie am besten erklären zu lassen. Aus der filtrierten wässerigen Lösung, welche die bei der *Perkin*'schen Reaktion ev. entstandene neue Säure und die unveränderte Glutarsäure enthalten musste, und mit Calciumcarbonat gekocht war, schied sich nämlich beim Einengen das Kalksalz einer organischen Säure ab, welche sich durch seine Schwerlöslichkeit in heissem Wasser sowohl als in kaltem vom glutarsaurem und dem von *Fichter* beschriebenen äthylidenglutarsaurem Ca. deutlich unterschied. Dass ihm nicht mehr Beachtung geschenkt wurde, liegt daran, dass es nur in einer Menge vorlag, welche nicht einmal zu einer Analyse hinreichte, und dass seine Untersuchung nach derzeitiger Ansicht dem Zweck dieser Arbeit nicht gedient hätte.

Die meisten und schwerwiegendsten Belege lassen sich für die dritte Ansicht beibringen. Schon *Fittig* bemerkt (Ann. 255,4). dass die Ausbeute an Paraconsäuren um so geringer, je grösser die Tendenz des betreffenden Aldehyds

zur Polymerisation ist. So erhielt *Jayne* durch Kondensation von bernsteinsaurem Natrium mit Benzaldehyd 40% *Schmidt* mit Butyraldehyd ca. 20%, *Delisle* mit Propionaldehyd ca. 20%, *Fränkel* mit Acetaldehyd ca. 15% der berechneten Menge roher Lactonsäure. Dagegen erzielte *Miller* mit Chloral und bernsteinsaurem Natrium eine Ausbeute von 80% der berechneten Menge an Trichlormethylparaconsäure. Bei der Glutarsäure kommt nun noch ihre geringe Neigung sich zu kondensieren hinzu. Wie schon oben erwähnt, erhielten *Roedel* und *Bronnert* nur 2—2½% der berechneten Menge von Benzal- resp. Isovaleralglutarsäure.

Wenn die Ausbeute bei der Glutarsäure ungefähr ebenso abnimmt, wie bei der Bernsteinsäure, so ist leicht zu ersehen, dass sie bei Anwendung von Acetaldehyd nicht viel von Null verschieden sein kann.

Obwohl das gute Resultat, welches bei Anwendung von Chloral sich ergeben hatte, dazu anregte, auch die Glutarsäure damit zu kondensieren, und aus den ev. erhaltenen Trichlorsubstitutionsprodukten das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, so wurde dieser Versuch trotzdem unterlassen, weil schon *Miller* bei der Trichlormethylparaconsäure konstatiert hatte, dass sich durch die anwendbaren Reduktionsmittel das Chlor nie vollständig verdrängen lässt (Ann. 255,43).

Zum Schluss sei an diese Bemerkungen noch eine kleine Betrachtung angeknüpft über die Indifferenz des glutarsauren Natriums gegen Aldehyde.

Wenn man die Thatsachen nebeneinander stellt, dass malonsaures Natrum sich z. B. mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur kondensiert. (*Fittig* Ber. 16,1436), dass bernsteinsaures und brenzweinsaures Natrium mit den meisten Aldehyden bei circa 125° in guter Ausbeute Kondensationsprodukte liefern, und dass endlich glutarsaures Natrium mit den beiden Aldehyden, die sich mit am besten kondensieren lassen, nur ausserordentlich geringe Ausbeuten ergiebt, so wird man unwillkürlich zu der

Ansicht gedrängt, dass in der Malonsäure durch die beiden unmittelbar benachbarten CO-gruppen die Methylenwasserstoffatome am stärksten beeinflusst, „acidificiert“ sind. In der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure kann die zweite CO-gruppe, die nur durch eine CH^2-gruppe von den reagierenden Methylenwasserstoffen getrennt ist, noch günstig einwirken, in der Glutarsäure ist dies durch die noch dazwischen getretene CH^2-gruppe nicht mehr möglich.

Gegen diese Annahme lässt sich vom rein chemischen Standpunkt einwenden, dass die Kondensation mit essigsaurem Natrium, welches ja nur eine einzige CO-gruppe enthält, sehr glatt verläuft. Ferner ist unter Gültigkeit der bei der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure gemachten Annahme, dass eine CO-Gruppe noch auf die Wasserstoffatome einer zu ihr in der β Stellung befindlichen Methylengruppe acidificierend einwirkt, nicht recht einzusehen, warum entsprechend konstituierte Körper der Erfahrung gemäss niemals β-, sondern stets nur α-Derivate liefern. Auch von der Glutarsäure ist nur eine α-Benzal- und α-Isovaleralglutarsäure erhalten. (*Fittig* Ann. 282,344.) Vielleicht lässt sich auf Grund sterischer Betrachtungen eine stichhaltigere Erklärung dieser Verhältnisse geben.

Darstellung der zweibasischen, ungesättigten Säure aus dem Capro-δ-lacton-γ-carbonsäureester durch Einwirkung von Natriumäthylat.

Durch die Untersuchungen von *Roser* (Ann. 220,854), *Frost* (Ann. 226,363) und *Fittig* (Ann. 256,50) war bewiesen, dass sich die Ester der substituierten Paraconsäuren mit Hilfe von metallischem Natrium oder Natriumäthylat quantitativ in die isomeren Itaconsäuren überführen lassen, d. h. in dieselben Säuren, welche auch durch trockene Destillation der freien Paraconsäuren entstehen. Ein Versuch, diese Reaktion auch auf die Capro δ-lacton-γ-carbonsäure anzuwenden, wurde be-

reits von *Fichter* gemacht (Habilitationsschrift Basel 1896). Das Resultat war jedoch zweifelhaft, da es ihm nicht gelungen war, einen reinen Lactonsäureester zu erhalten: seine Präparate waren immer durch den Ester der ihr entsprechenden Oxysäure verunreinigt.

Nach mannigfachen Versuchen, reinen Lactonsäureester darzustellen, wobei als Veresterungsmittel Schwefelsäure, Borsäureanhydrid und trockenes Salzsäuregas zur Verwendung kamen, zeigte es sich, dass Schwefelsäure das geeignetste Reagens für diesen Zweck bildet; denn Salzsäure führte zu chlorhaltigen Derivaten, und Borsäureanhydrid wirkte überhaupt nicht. Unter Verwendung möglichst Oxysäurefreier, krystallinischer Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure gelang es, den reinen Ester zu isolieren. Er siedete unter 13—14 mm Druck bei 165—166°.

Analyse: 0,2032 gr frisch destillierter Ester gab 0,4312 gr CO^2 und 0,1409 gr H^2O

berechnet für $C^9H^{14}O^4$:	gefunden:
C = 58,07 %	57,88 %
H = 7,55 %	7,71 %.

5 gr dieses Esters (1 Mol.) wurden mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, welche 0,6 gr Natrium (1 Atom) in dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst enthielt, längere Zeit am Rückflusskühler unter Abschluss der Feuchtigkeit auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei schied sich ein weisses Pulver ab, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit gelb färbte. Als sich der Niederschlag nicht mehr zu vermehren schien, wurde der Alkohol so gut wie möglich abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nahm nur eine ganz geringe Menge eines braunen, zähen Oeles auf. Die wässerige Lösung wurde hierauf mit etwas Natronlauge versetzt, eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann mit Salzsäure übersäuert, wobei sich reichlich Krystalle abschieden, und mit Aether extrahiert.

Der nach dem Abdestillieren des Aethers bleibende Rückstand erstarrte beim Erkalten sofort zu einer festen Masse, welche durch Krystallisation aus Wasser gereinigt wurde. Es resultierten 2,4 gr einer Säure mit demselben Schmelzpunkt 152°, demselben Krystallhabitus und denselben Löslichkeitsverhältnissen, wie sie die als Ausgangsmaterial dieser Arbeit dienende Säure zeigt.

Hält man das bei der trockenen Destillation der Laktonsäure gewonnene Resultat mit dem eben erhaltenen zusammen, so ergiebt sich, dass durch sie die Konstitution der zweibasischen ungesättigten Säure so gut als festgelegt ist. Die Einwirkung des Natriumäthylats kann man sich in der ersten Phase so denken, dass unter Sprengung des Lactonringes eine Anlagerung desselben an den Lactonsäureester stattfindet unter Bildung des Natriumsalzes der oxäthylierten, zweibasischen Estersäure. In der zweiten Phase geht diese dann unter Abspaltung der Elemente des Alkohols in das Endprodukt, das Natriumsalz der ungesättigten Estersäure über, aus welcher man dann durch Verseifung die Säure selbst gewinnen kann. Der ganze Vorgang ist also nur eine Art *Claisen*'scher Reaktion.

Es handelt sich nun um die Entscheidung der Frage, welches Wasserstoffatom zur Alkoholbildung von der Oxäthylgruppe herausgenommen wird, welche Frage mit derjenigen nach der Konstitution der Säure unmittelbar zusammenhängt.

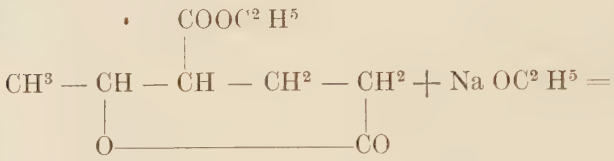
Wie schon erwähnt, hat *Fichter* auf Grund seiner Versuche die folgenden beiden Formeln als einzige Möglichkeiten für die neue Säure aufgestellt:

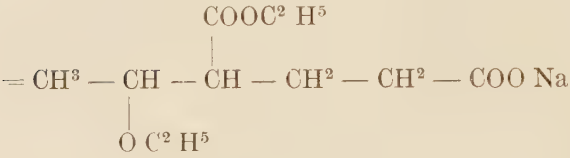
$$CH^3 - CH = \overset{\overset{COOH}{|}}{C}H - CH^2 - CH^2 - COOH$$

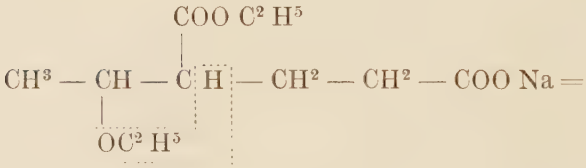
und

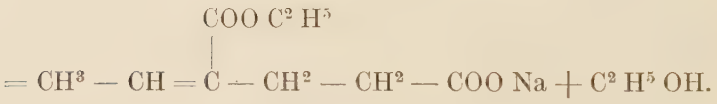
$$CH^3 - CH^2 - \overset{\overset{COOH}{|}}{C} = CH - CH^2 - COOH.$$

Die erstere ist nach der oben entwickelten Vorstellung über die Einwirkung des Aethylats in folgender Weise aus dem Lactonsäureester entstanden:









Dieser einfachste und nächstliegende Fall hat auch zugleich die Analogie für sich (Ann. 256,50).

Versucht man nun die zweite Formel nach diesem Prinzip abzuleiten, so stösst man auf sehr grosse Schwierigkeiten. Ueberhaupt wie man sich auch die Einwirkung des Natriumäthylats vorstellen mag, immer wäre die Entstehung eines Körpers von der zweiten Konstitutionsformel aus dem Lactonsäureester ein komplizierter Vorgang, welcher mit der guten Ausbeute des obigen Versuches und der quantitativen bei den homologen Paraconsäureestern wenig im Einklang steht.

Hiernach kommt also der neuen zweibasischen, ungesättigten Säure die Formel zu:

$$CH^3 - CH = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH^2 - CH^2 - COOH$$

(α-Aethylidenglutarsäure).

(o N. 2-Hexensäure-6-methylsäure-3).

Die Reaktionen einiger der nachfolgend beschriebenen Derivate bestätigen sie.

Anhydrid.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sowohl als auch bei vermindertem verliert die Säure Wasser, und es destilliert ein Gemisch von Anhydrid mit viel unveränderter Substanz über, welches in der Vorlage sofort erstarrt. Im Destillationsgefäss blieb nur ein geringer, kohliger Rückstand.

Zur Reindarstellung des Anhydrids ist diese Methode jedoch nicht sehr geeignet. Man bewerkstelligt diese zweckmässiger durch Einwirkung von etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid auf die Säure. Die Reaktion, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur begann, wurde unter Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde schnell mit etwas kaltem, absolutem Aether gewaschen, dann aus Aether unter vorsichtigem Zusatz von Petroläther bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reaktion umkrystallisiert.

Die so erhaltenen farblosen Nadeln hatten den Schmelzpunkt 87°, waren in kaltem Aether nicht sehr leicht, in Benzol, Petroläther schwer löslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2295 gr Substanz gaben 0,5061 gr CO^2 und 0,1101 gr H^2O.
II. 0,2380 „ „ „ 0,5246 „ „ „ 0,1200 „ „

berechnet für $C^7H^8O^3$	gefunden:	
	I.	II.
C = 60,00 %	60,14	60,00
H = 5,71 %	5,33	5,01

Additionsprodukte.

1. H^2-Additionsprodukt.

Durch Natriumamalgam lässt sich die Aethylidenglutarsäure in die entsprechende gesättigte Säure überführen, welche in ihren Eigenschaften mit der von *Auwers* und *Titherley* (Ann. 292,213) beschriebenen α-Aethylglutarsäure völlig übereinstimmt. Die Reduktion geschah mit einem grossen Ueberschuss von Amalgam in schwach saurer, wässeriger Lösung. Durch Ausziehen der etwas eingeengten Flüssigkeitsmenge mit Aether wurde ein schwach gefärbter Syrup erhalten, der erst nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Die abgepressten Krystalle sind in Wasser, Aether, Benzol leicht, in Ligroin fast nicht löslich. Sie werden aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin als zu Drusen vereinigte Nadeln erhalten, welche bei nicht zu langsamem Erhitzen zwischen 60° und 61° schmelzen.

Analyse: 0,2792 gr Substanz gaben 0,5370 gr CO^2 und 0,1854 gr H^2O.

berechnet für $C^7H^{12}O^4$	gefunden:
C = 52,50 %	52,45
H = 7,50 %	7,37

2. HCl-Additionsprodukt.

Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung wird von der Säure nur schwer aufgenommen. Bei 0° gesättigte Salzsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung; ebenso lässt sich die Aethylidenglutarsäure nach längerem Erwärmen mit dieser Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° ohne nennenswerten Verlust wiedergewinnen. Dagegen tritt bei etwa 130° eine Addition ein, welche aber von tiefer greifenden Nebenreaktionen begleitet ist.

Bei einem Versuch wurden 5 gr Aethylidenglutarsäure mit etwa dem achtfachen Gewicht obiger Salzsäure 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen entströmte der Röhre ein unter starkem Druck stehendes Gas. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether ausgezogen; der Auszug erstarrte nach dem Abdestillieren des Aethers nach einiger Zeit. Nachdem die an dem Krystallkuchen haftende geringe Menge einer gelben Schmiere durch Filtrierpapier entfernt war, wurde er aus Aether unter allmählichem Zusatz von Petroläther krystallisiert. Es konnte neben viel unveränderter Säure eine kleine Menge weisser Krystalle isoliert werden, welche in Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich waren. Sie schmolzen zwischen 76° und 78°. Wie die Analyse zeigt, sind sie noch nicht rein.

0,3403 gr Substanz gaben 0,2362 Ag Cl = 0,0584 Cl.

berechnet für	gefunden
Cl = 18,25%	17,16%

Auf die weitere Reinigung dieser Krystalle und überhaupt auf die nochmalige Darstellung derselben wurde jedoch verzichtet, da es sich herausgestellt hatte, dass die Darstellung des HBr-Additionsproduktes sich quantitativ und ohne Schwierigkeit bewerkstelligen liess.

3. H Br - Additionsprodukt.

Nach mehreren Versuchen mit rauchender, wässeriger Bromwasserstoffsäure, welche jedoch analog der Salzsäure nur sehr langsam und schwer einwirkte, wurde die Anlagerung rasch und vollständig in einer bei 0^0 gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig erreicht. Beim Eintragen der feingepulverten Aethylidenglutarsäure in etwa die sechsfache Gewichtsmenge HBr-Eisessig, welche sich in einer mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Cylinderflasche befand, löste sie sich sofort auf. Hierbei wurde stets eine Gelbfärbung der Flüssigkeit beobachtet. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung in flache Schalen ausgegossen, und der Eisessig über zerkleinertem Stangenkali im Vacuum zur Verdunstung gebracht. Der Rückstand liess sich am besten aus Ligroin umkrystallisieren. Es wurden so halbkugelförmige, massive Krystallhäufchen erhalten, welche dieselben Lösungsverhältnisse zeigten, wie das HCl-Additionsprodukt. Sie schmolzen ohne sichtbare Zersetzung bei 88—89 ^{0}.

Analyse:

0,3101 gr Substanz gaben 0,2435 gr Ag Br. = 0,1045 gr Br.

berechnet für $C^7 H^{11} O^4 Br$	gefunden
$Br = 33{,}47\,^0/_0$	$33{,}37\,^0/_0$

4. Br^2 - Additionsprodukt.

Mit Brom vereinigt sich die Aethylidenglutarsäure in wässeriger Lösung fast augenblicklich; aber es entsteht ein Gemenge verschiedener Körper, deren Trennung sehr mühsam ist. Nach mehrfachen Versuchen mit andern Lösungsmitteln wurde die folgende als zwar die langsamste, aber für den vorliegenden Fall die beste Bromierungsmethode erkannt. Die möglichst fein gepulverte Säure wurde mit trockenem

Schwefelkohlenstoff zusammen in eine Cylinderflasche gebracht, die berechnete Menge Brom hinzugefügt und das Ganze mittelst einer Schüttelvorrichtung in einem hellen Raum fortwährend bewegt. Die Entfärbung ging, da die Säure sowohl als auch das Dibromid in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind, äusserst langsam von statten. Als nach einer Woche keine weitere Aufhellung mehr zu beobachten war, wurde der Schwefelkohlenstoff abfiltriert. Beim Verdunsten desselben durch Hindurchsaugen eines getrockneten Luftstromes hinterblieb kein wesentlicher Rückstand.

Das mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschene und getrocknete Dibromidpulver wurde mit trocknem Chloroform ausgezogen, es hinterblieb etwas unveränderte Säure. Aus der Chloroformlösung krystallisierten beim Verdunsten farblose, glänzende Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 157—160° schmolzen.

Analyse:

0,2204 gr Substanz gaben 0,2602 gr Ag Br 0,1107 Br.

berechnet für $C^7H^{10}O^4Br^2$	gefunden
$Br = 50{,}31\%$	$50{,}26\%$

Das Br^2- und HBr-Additionsprodukt sind es nun, welche ein wertvolles Mittel zur Kontrolle der oben aufgestellten Formel der neuen zweibasischen Säure liefern. Durch die systematischen Untersuchungen *Fittigs* und seiner Schüler über ungesättigte Säuren ist nämlich festgestellt, dass die Konstitution ihrer Br^2 und HBr-Anlagerungsprodukte in einem gesetzmässigen Zusammenhang mit der Konstitution der Säuren selbst steht, wenigstens soweit es sich um $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ und $\gamma\delta$ ungesättigte Säuren handelt und die Doppelbindung nicht am Ende der Kohlenstoffkette sich befindet. Da nun weiter die Natur der Zersetzungsprodukte, welche aus den

Hydro- und Dibromiden durch Kochen mit Wasser, oder Behandlung mit kalter verdünnter Sodalösung entstehen, von der Stellung des Halogenatoms in der Säuremolekel abhängig ist (Ber. 27,2658), so lässt sich hier von den Zersetzungsprodukten auf die Lage der Doppelbindung der ursprünglichen Säure zurückschliessen.

Kochen des Hydrobromids mit Wasser.

10 gr der monogebromten Säure wurde etwa mit 1 Liter Wasser 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Der anfangs am Boden des Kolbens durch Schmelzen entstandene Säuretropfen wurde immer kleiner und kleiner und auf der Oberfläche des Wassers trat dafür eine dünne Oelschicht auf. Während des Kochens liess sich das Entweichen von Kohlensäure nachweisen. Die Flüssigkeit wurde hierauf am absteigenden Kühler bis auf etwa 200 cm^3 abdestilliert, dann mit Wasserdampf so lange behandelt, als noch etwas Saures überging.

Aus dem Rückstand liessen sich mit Aether ein paar Tropfen einer Säure ausziehen, welche nach mehrwöchentlichen Stehen im Exsiccator noch nicht fest geworden waren. Eine weitere Untersuchung wurde der geringen Menge wegen nicht vorgenommen.

Die Hauptmenge der Zersetzungsprodukte musste also im Destillat sein. Dasselbe wurde zunächst mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdampfen des vorher getrockneten Aethers bleibende Rückstand wieder in wenig Wasser gelöst und die Lösung zwecks Prüfung auf ein etwa entstandenes Lacton mit etwas Salzsäure aufgekocht, schnell abgekühlt, mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und sofort wieder mit Aether extrahiert. Der getrocknete Aether hinterliess beim langsamen Verdampfen nichts.

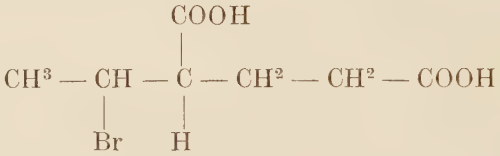
Aus der alkalischen Lösung wurde nun die Säure wieder freigemacht, mit Aether ausgezogen und in das Baryumsalz übergeführt. Dasselbe war dem von *Fichter* dargestellten $\gamma\,\delta$-hexensauren Ba. völlig gleich. Die naheliegende Vermutung, dass die entstandene Säure mit der $\gamma\,\delta$-Hexensäure identisch sei, wurde durch die Untersuchung der freien Säure selbst und besonders ihres charakteristischen Cd-Salzes bestätigt. Dasselbe krystallisiert in flachen, ungemein glänzenden Blättern oder Nadeln, welche oft das ganze Becherglas durchsetzen. Es ist in heissem Wasser nicht viel leichter löslich, als in kaltem. Es schmilzt bei 120—130° unter geringer Zersetzung.

Analyse: 0,3007 gr lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0289 gr H^2O und gaben 0,1675 gr $CdSO^4$

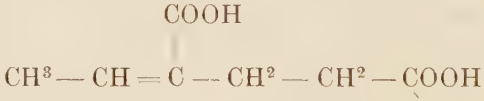
berechnet für $(C^6H^9O^2)^2Cd, 2H^2O$	gefunden
$H^2O = 9{,}63\,\%$	$9{,}64\,\%$
berechnet für $(C^6H^9O^2)^2Cd$	
$Cd = 33{,}13\,\%$	$33{,}19\,\%$

Die Eigenschaften der $\gamma\,\delta$-Hexensäure und ihrer Salze sind bereits von *Fichter* ausführlich beschrieben (Ber. 29,2567). Seine Angaben stimmen mit den im Verlauf dieser Arbeit gemachten Beobachtungen völlig überein mit Ausnahme des Schmelzpunktes der Säure. *Fichter* giebt diesen zu 0° an, während derselbe später wiederholt zwischen 13,5° und 15° gefunden wurde. Durch eine gütige Privatmitteilung von Herrn Prof. *Eykman*, welcher $\gamma\,\delta$-Hexensäure für physicochemische Untersuchungen von *Fichter* bezogen hatte, wurde diese Differenz aufgeklärt. Durch partielles Gefrierenlassen und Zentrifugieren des Krystallbreies hatte Herr Prof. *Eykman* aus demselben noch einen nicht erstarrenden Körper abscheiden können, welchen er als das der Säure isomere Lacton ansieht. Den Schmelzpunkt der so von ihm gereinigten Säure giebt er zu 15° an.

Die Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff beim Kochen mit Wasser ist ein charakteristisches Kennzeichen der HBr-Additionsprodukte $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren, bei denen das Bromatom in β-Stellung sich befindet (Ber. 27,2662). $\alpha\beta$-ungesättigt kann die dem Hydrobromid zu Grunde liegende zweibasische Säure nur in Bezug auf die mittelständige COOH-gruppe sein. Das Auftreten der $\gamma\delta$-Hexensäure fordert nun, dass die mittelständige COOH-gruppe am γ, das Br-atom am δ-C-atom sitzt. Folglich muss das Hydrobromid die Formel haben:



und die ursprüngliche Säure



d. h. dieselbe wie die schon abgeleitete.

Kochen des Dibromids mit Wasser.

Zwei Portionen von je 9 gr Dibromid wurden je mit etwa 800 cm³ Wasser 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierbei liess sich wie beim Hydrobromid das Entweichen von Kohlensäure nachweisen. Die Flüssigkeit wurde dann bis auf ca. 200 cm³ abdestilliert und bis zur neutralen Reaktion des Destillats mit Wasserdampf behandelt.

Dem Destillationsrückstand entzog Aether eine kleine Menge eines gefärbten Syrups, aus dem sich bei der einen

Portion, die nicht ganz rein war, etwas Aethylidenglutarsäure und ein anderer, gegen 180° schmelzender, organischer Körper abschieden.

Das Destillat dieser ersten Portion wurde mit überschüssigem Baryumcarbonat gekocht, filtriert und bis zur Krystallhaut eingeengt. Beim Erkalten schied sich ein zu krümeligen Brocken verklebtes Krystallpulver ab, welches sich durch Auskochen mit Alkohol weiss erhalten liess. Aus Wasser lässt es sich umkrystallisieren, jedoch wegen seiner Leichtlöslichkeit nur unter grossen Verlusten. Gewöhnlich wurde es durch Fällung der wässerigen Lösung mit Alkohol dargestellt. Das Salz ist Brom-haltig, bei 130° zersetzt es sich schon sehr stark.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

0,2442 gr Substanz geben 0,1095 gr $BaSO^4$

berechnet für $(C^6H^8O^2Br)^2Ba$	gefunden
$Ba = 26{,}29\%$	$26{,}40\%$

Die flüchtige Säure der zweiten Portion wurde in das Ca-salz verwandelt. Dasselbe ist dem Ba-salz in Bezug auf Löslichkeit sehr ähnlich, in der Wärme ist es jedoch beständiger.

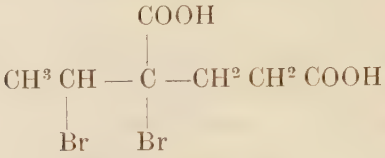
Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

I. 0,2543 gr Substanz geben 0,0822 gr $CaSO^4$ = 0,0242 gr Ca
II. 0,2112 „ „ „ 0,1868 „ Ag Br = 0,0795 „ Br

berechnet für $(C^6H^8O^2Br)^2Ca$	gefunden
$Ca = 9{,}43\%$	$9{,}54\%$
$Br = 37{,}72\%$	$37{,}65\%$

Das Dibromid zeigt also ein dem Hydrobromid ganz analoges Verhalten beim Kochen mit Wasser. Die Abspaltung von CO^2 und HBr deutet darauf hin, dass auch hier ein Br in β-Stellung sich befindet, für das andere bleibt aber dann, wie aus der Konstitution des Hydrobromids folgt, nur noch die α-Stellung übrig.

Das Dibromid hat also die Formel:



und die monogebromte einbasische Säure:

$$CH^3\,CH = CBr - CH^2\,CH^2\,COOH$$

(γ Brom - $\gamma\delta$ - Hexensäure).

Die Untersuchung der neben der gebromten Säure noch etwa entstandenen Produkte musste unterbleiben, da dieselben aus dem Gewicht der erhaltenen Säure zu schliessen, nur in kleiner Menge vorhanden sein konnten und deshalb zu ihrer Reindarstellung einen grösseren Aufwand von Material erfordert hätten.

Dagegen wurde die noch vorhandene Aethylidenglutarsäure zu einem andern, von *Fittig* herrührenden Versuch benutzt, der ihm nicht nur bei der Bestimmung der Konstitution ungesättigter Säuren gute Dienste geleistet — noch heute bildet er das einzige Unterscheidungsmittel zwischen $\beta\,\gamma$ und $\gamma\,\delta$ ungesättigten Säuren; — sondern ihn auch zur Entdeckung von Isomerien geführt hat, welche z. T. noch jetzt unaufgeklärt sind: das Kochen der ungesättigten Säuren mit Natronlauge (Ber. 27,2658). — Nach *Fittigs* Untersuchungen tritt allgemein bei $\beta\,\gamma$ - ungesättigten, einbasischen Säuren durch Kochen mit Natronlauge eine Verschiebung der Doppelbindung in die $\alpha\,\beta$-Stellung ein, während die $\gamma\,\delta$-Säuren, wie dies ebenfalls von *Fittig* zuerst gezeigt, später von *Fichter* bestätigt wurde (Ber. 29,2367), hierbei ganz unverändert bleiben. Diese Thatsache schien sich am einfachsten durch

die Annahme erklären zu lassen, dass intermediär sich β-Oxysäuren bilden, welche in den meisten Fällen isoliert werden konnten, und dass diese durch Wiederabspaltung von Wasser in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren sich verwandeln. Allein es stellte sich später heraus, dass auch $\alpha\beta$-Säuren bei dieser Behandlung zunächst in β-Oxysäuren übergehen und diese dann, wenn auch nur sehr schwer und immer nur in kleiner Menge $\beta\gamma$-Säure lieferten (Ber. 27,2679). Die Reaktion ist also umkehrbar, und die β-Oxysäuren können dennoch sowohl primär als sekundär entstanden sein.

Dieselben gesetzmässigen Beziehungen, welche sich bei den einbasischen Säuren herausgestellt hatten, wurden nun auch bei den zweibasischen Säuren, so weit diese bis jetzt erforscht sind, wiedergefunden. Es sind dies besonders β-carboxylierte, $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren, und zwar speziell die drei Isomeren, die Ita-, Citra- und Mesaconsäure und einige alkylsubstituierte Derivate derselben. Was hier besonders Interesse erregte, war die leichte Verschiebung der Doppelbindung aus der $\alpha\beta$- in die $\beta\gamma$-Stellung und umgekehrt, und der bemerkenswerte Unterschied, welcher sich zwischen den unsubstituierten und den substituierten Säuren in dieser Beziehung zeigte. Wurden nämlich die drei unsubstituierten Säuren mit 10—20 %iger Natronlauge gekocht, so bestand das Endprodukt stets vorwiegend aus Mesaconsäure; wandte man dagegen Alkylsubstitutionsprodukte an, so war die Itaconsäure die beständigere Form und die Mesaconsäure lagerte sich zum grössten Teil, die Citraconsäure vollständig in dieselbe um.

Aber der Natronlauge-Versuch führte noch zu einer andern ebenso interessanten, als theoretisch wichtigen Entdeckung: Die Ursache der kleinen Fehlbeträge, welche sich bei der Behandlung der substituierten Itaconsäuren mit Natronlauge ergeben hatten, und welche man ursprünglich als unvermeidliche Versuchsverluste ansah, wurde in der Entstehung einer neuen Reihe von Isomeren, der Aticonsäuren, erkannt.

Diese schönen Resultate regten sehr dazu an, auch die Aethylidenglutarsäure mit Natronlauge zu kochen, umsomehr, als sie ein Derivat der nächst höheren Homologen der Itaconsäure und die einzige dieser Art ist, welche verhältnismässig leicht in der zu diesem Versuch notwendigen Menge erhalten wurde.

Kochen der α-Aethylidenglutarsäure mit Natronlauge.

Je 20 gr Säure wurde mit der zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natriumhydroxyd in 20 %iger Lösung 10—12 Stunden in einem Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure übersäuert, die Lösung bis zur Erschöpfung mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand der Aetherauszüge in heissem Wasser gelöst, dann unter Umrühren wieder abgekühlt. Hierbei schied sich die grösste Menge der angewandten Säure, im Mittel 17,5 gr unverändert wieder aus, welche dann sofort in denselben Prozess zurückging. Da man vermuten konnte, dass durch Anwendung einer höheren Temperatur eine bessere Ausbeute an veränderten Produkten sich ergeben werde, eine Ansicht, die schon *Fittig* ausgesprochen und deshalb bei vielen Versuchen anstatt einer 10 %igen Lauge eine 20 %ige angewendet hatte, so wurde eine Portion im Autoklaven im Luftbad 10 Stunden auf 130—135° erhitzt. Wirklich schieden sich von 10 gr angewandter Säure bei der ersten Krystallisation unter denselben Bedingungen wie oben auch nur 6 gr unverändert wieder ab; aber die Säure hatte hierbei tiefer greifende Zersetzungen erlitten (s. unten die Reinigung).

Nachdem die noch etwas mehr verdünnte, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Tierkohle behandelte und wieder eingeengte Mutterlauge abermals eine kleine Menge reiner, unveränderter Säure abgeschieden hatte, wurde sie

mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Abdestillieren desselben erhaltene Rückstand im Exsiccator aufbewahrt. Das Kochen mit Natronlauge wurde so lange wiederholt, bis sich dieser Rückstand auf ca. 10 gr angesammelt hatte.

Zunächst wurde nun versucht, ihn von der noch etwa beigemengten Aethylidenglutarsäure zu reinigen. Wenn man die Löslichkeitsverhältnisse dieser Säure betrachtet, so sollte man meinen, dass ihre Trennung von den übrigen Produkten keine grosse Schwierigkeit haben könnte. Allein es zeigte sich bald, dass die Gegenwart dieser die Löslichkeit der Aethylidenglutarsäure so sehr veränderte, dass es nicht möglich war, weder aus Wasser, noch aus Chloroform oder Ligroin oder einem andern Mittel, glatt schmelzende Fraktionen zu erhalten. Auch ein Versuch, die Trennung mittelst des Ba- oder Ca-salzes zu bewerkstelligen, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Eine Wendung in diese Reinigungsversuche trat nun ein durch die Bemerkung, dass die Analysen der am niedrigsten und glattesten schmelzenden Fraktionen stets ein Plus von 0,5—0,6 % C Kohlenstoff, diejenigen der Ca- resp. Ba-salze ein Minus von 0,2,5—0,4,5 % Metall aufwiesen, dass dagegen das Ag-salz, wenn es tüchtig mit Wasser ausgekocht war, Zahlen lieferte, welche mit denen für die Aethylidenglutarsäure oder deren Isomere berechneten gut übereinstimmten. Diese Differenzen liessen vermuten, dass ein Teil der zweibasischen Säure CO^2 abgespalten hatte.

Die gesamten Fraktionen wurden infolgedessen mehrere Stunden mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reagierte in der That stark sauer. Die Menge der flüchtigen Säure wurde nicht bestimmt. Diese muss hauptsächlich von dem im Autoklaven ausgeführten Versuch herrühren; denn der Rückstand vom ersten Natronlaugekochen hatte bei der Wasserdampfdestillation keine flüchtigen Produkte ergeben.

Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit Aether ausgezogen, getrocknet und wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers digeriert.

Es blieben Krystalle von Aethylidenglutarsäure zurück. Die wässerigen Auszüge wurden mit Aether extrahiert, der Aether verdampft, der Rückstand getrocknet, in wenig getrocknetem Aether wieder gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther fraktioniert krystallisiert. Die reinsten Portionen wurden aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert. So wurden kleine, weisse Nadeln erhalten, welche konstant bei 97—98° schmolzen, sich in Wasser, Aether, heissem Benzol leicht, in kaltem Benzol, Ligroin, Chloroform schwer lösten.

Analyse: 0,2010 gr Substanz gaben 0,3933 gr CO^2 und 0,1134 gr H^2O

berechnet für $C^7H^{10}O^4$:	gefunden:
C = 53,16 %	53,28 %
H = 6,33 %	6,31 %

Ca-salz.

Dargestellt durch Schütteln der wässerigen Säurelösung mit Calciumcarbonat, scheidet es sich aus der filtrierten Lösung beim Einengen in fein krystallinischen Krusten aus. In warmem Wasser sowohl wie in kaltem ist es schwer löslich.

Analyse: 0,2512 gr Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0,0212 gr H^2O und gaben 0,1587 $CaSO^4$

berechnet für $(C^7H^8O^4)Ca, H^2O$:	gefunden:
H^2O = 8,41 %	8,45 %
Ca = 18,69 %	18,61 %

Ba-salz.

Wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem Baryumcarbonat dargestellt. Es scheidet sich beim Eindampfen der filtrierten Lösung als fein krystallinisches Pulver ab, welches analog dem Ca-salz, in heissem Wasser nicht viel leichter löslich ist als in kaltem.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes: 0,2214 gr Substanz gaben: 0,1757 gr $BaSO^4$

berechnet für $(C^7 H^8 O^4) Ba$,	gefunden:
$Ba = 46{,}76\,\%$	$46{,}63\,\%$

Ag-salz.

Dasselbe fällt durch Silbernitrat aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als weisser amorpher Niederschlag aus, der in Wasser unlöslich ist.

Analyse: 0,2546 gr Substanz hinterliessen beim Glühen: 0,1479 Ag

berechnet für $C^7 H^8 O^4 Ag^2$	gefunden:
$Ag = 58{,}06\,\%$	$58{,}09\,\%$

H Br-Additionsprodukt.

Dasselbe wurde wie das Hydrobromid der α-Aethylidenglutarsäure durch Auflösen der Säure in kalt gesättigtem H Br-Eisessig und nachheriges Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum über zerkleinertem Kali dargestellt.

Die Analyse des Rohproduktes zeigt, dass die Anlagerung des Bromwasserstoffs quantitativ verlaufen ist.

Analyse: 0,2784 gr Substanz gaben 0,2183 Ag Br

berechnet:	gefunden:
$Br = 33{,}47\,\%$	$33{,}34\,\%$

Es löst sich in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther Aus Petroläther krystallisiert es in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

Kochen des Hydrobromids mit Wasser.

6 gr Substanz wurde mit etwa 800 cm^3 Wasser zehn Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei traten dieselben Erscheinungen auf, welche bei dem Hydrobromid der Aethylidenglutarsäure bei derselben Behandlung beobachtet waren. Die Lösung wurde bis zum Aufhören der sauren Reaktion des Destillats mit Wasserdampf destilliert, der eine Teil des Destillats dann mit Baryumcarbonat, der andere mit Cadmiumcarbonat am Rückflusskühler gekocht. Aus den filtrierten und eingeengten Lösungen schieden sich Krystalle ab, welche denjenigen des Ba-salzes resp. des so leicht erkenntlichen Cd-salzes der $\gamma\,\delta$-Hexensäure genau glichen. Die Untersuchung der aus ihnen frei gemachten Säure ergab dann auch die Identität mit der $\gamma\,\delta$-Hexensäure.

Analyse des Ba-salzes:

0,2233 gr. lufttrockenes Salz gaben 0,1433 gr $BaSO^4$

berechnet für $(C^6 H^9 O^2)^2 Ba$:	gefunden:
$Ba = 37{,}74\,\%$	$37{,}76\,\%$

Analyse des Cd-salzes:

0,2113 gr lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0204 gr H^2O und gaben 0,1179 gr $CdSO^4$

berechnet für $(C^6 H^9 O^2)^2 Cd$, $2\,H^2O$:	gefunden:
$H^2 = 9{,}63\,\%$	$9{,}65\,\%$
berechnet für $(C^6 H^9 O^2)^2 Cd$:	gefunden:
$Cd = 33{,}14\,\%$	$33{,}25\,\%$

Die Entstehung derselben $\gamma\delta$-Hexensäure aus dem Hydrobromid der neuen Säure unter denselben Bedingungen wie bei denjenigen der α-Aethylidenglutarsäure führt zu der Ansicht, dass beide Hydrobromide identisch sind. Hierfür spricht auch die grosse Uebereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften. Zwar differieren ihre Schmelzpunkte um 1—2°, und ebenso weichen sie in ihrem Auftreten beim Krystallisieren aus Ligroin ab; aber diese Unterschiede einerseits im Habitus der Krystalle können leicht ihre Ursache in etwas anderen Lösungsbedingungen haben, und anderseits ist es nicht unwahrscheinlich, dass die massiven Halbkugeln des α-Aethylidenglutarsäurehydrobromids etwas Lösungsmittel eingeschlossen haben, welches natürlich ihren Schmelzpunkt herabdrücken musste.

Stände es nun ausnahmslos fest, dass $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren durch Anlagerung von Bromwasserstoff stets β-gebromte, $\beta\gamma$-Säuren stets γ-gebromte Derivate lieferten, so müsste nach den erhaltenen Resultaten die aus der α-Aethylidenglutarsäure durch Kochen mit Natronlauge entstandene Säure die Doppelbindung an derselben Stelle haben wie diese, d. h. die beiden Säuren müssten stereoisomer sein. Aber bekanntlich hört diese Gesetzmässigkeit auf, sobald die Doppelbindung am endständigen C-atom sich befindet.

Deswegen kann das neue Hydrobromid:

$$CH^3 - CH\,Br - \overset{\overset{COOH}{|}}{C}H - CH^2 - CH^2 - COOH$$

sowohl aus:

$$CH^3 - CH = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH^2 - CH^2 - COOH$$

als auch aus:

$$CH^2 = CH - \overset{\overset{COOH}{|}}{C}H - CH^2 - CH^2 - COOH$$

entstanden sein.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde versucht, das Dibromid der umgelagerten Säure darzustellen.

Zu einer abgekühlten Lösung derselben in trocknem Chloroform wurde unter Abschluss der Feuchtigkeit langsam eine Lösung der berechneten Menge Brom in Chloroform gegeben. Die Mischung blieb völlig klar, und ihre Entfärbung ging ziemlich schnell von statten. Nach kurzer Zeit aber trat in der Kälte schon eine sehr lebhafte H Br-Entwicklung auf, eine Erscheinung, welche bei derselben Darstellungsweise des Dibromids der Aethylidenglutarsäure nicht beobachtet worden war. Nach dem Verdunsten des Chloroforms im Vacuum hinterblieb eine nur wenig gefärbte, zähe Masse, aus der es bis heute noch nicht gelungen ist, reine Produkte zu isolieren.

Wenn sich auch aus diesen wenigen Daten höchstens nur eine Vermutung über die Konstitution der neuen isomeren Säure aufstellen lässt, so muss doch die Stereoisomerie derselben mit der Aethylidenglutarsäure stark angezweifelt werden. Die lebhafte H Br-Entwicklung ja ist ein charakteristisches Kennzeichen $\beta\gamma$-gebromter Säuren, welche dabei in gebromte Lactone übergehen. Auch hat ein Parallelversuch mit der α-Aethylidenglutarsäure ergeben, dass deren Dibromid bei denselben Versuchsbedingungen schon zum grössten Teil auskrystallisiert. Demnach würde also die neue Säure die Formel haben:

$$\begin{array}{c} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{CH^2 = CH - CH - CH^2 - CH^2 - COOH.} \end{array}$$

Es dürften hier dieselben Verhältnisse vorliegen, wie bei *Fittigs* alkylsubstituierten Aticonsäuren, über deren Konstitution bis jetzt leider noch nichts bekannt ist.

Die vorliegende Arbeit ist in erster Linie eine notwendige Ergänzung der Untersuchung *Fichters* über den Zerfall von δ-Lacton-γ-carbonsäuren bei der trockenen Destillation. In zweiter Linie ist sie als Fortsetzung der Arbeiten *Fittigs* zu betrachten, welche er über γ-Lacton-β-carbonsäuren und ihre Zersetzung beim Destillieren ausführte.

Die Hauptergebnisse lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Die durch Reduktion des Acetoglutarsäureesters mittelst Natriumamalgams und Erhitzen des Reduktionsproduktes auf 125° entstehende Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure liefert bei der trockenen Destillation zwei Säuren: als Hauptprodukt eine flüssige, in kleinerer Menge eine feste, vom Schmelzpunkt 152°. Erstere ist bereits von *Fichter* als $\gamma\,\delta$-Hexensäure charakterisiert, letztere muss auf Grund der vorliegenden Untersuchungen als α-Aethylidenglutarsäure angesprochen werden.

Sie entsteht nämlich ausser bei der Destillation der Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure in guter Ausbeute auch durch Behandeln des Esters dieser Säure mit Natriumäthylat in Form des Natriumsalzes ihres halbseitig verseiften Esters.

Ihr Hydrobromid liefert durch Kochen mit Wasser eine einbasische Säure, welche durch die Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften, sowie ihres Ba und Cd-salzes sich als identisch erweist mit der von *Fichter* beschriebenen $\gamma\,\delta$-Hexensäure.

Ihr Dibromid giebt bei derselben Behandlung als Hauptprodukt eine einbasische, ungesättigte γ-gebromte Säure, die γ Brom-$\gamma\,\delta$-Hexensäure, deren Salze sich besonders durch geringe Krystallisationsfähigkeit und grosse Unbeständigkeit in der Wärme auszeichnen.

Durch Natriumamalgam lässt sich die Aethylidenglutarsäure zu Aethylglutarsäure reduzieren, welche in ihren Eigen-

schaften mit der von *Auwers* und *Titherley* dargestellten Aethylglutarsäure übereinstimmt.

Eine Synthese der obigen Aethylidenglutarsäure ist trotz vieler Bemühungen weder mittelst der *Claisen*'schen noch mittelst der *Perkin*'schen Reaktion gelungen. Es kommen hier eben zwei für die Kondensation sehr ungünstig wirkende Momente zusammen: die grosse Tendenz des Acetaldehyds zur Polymerisation und Verharzung einerseits, anderseits die geringe Reaktionsfähigkeit der Glutarsäure. Die Versuche nach der *Claisen*'schen Methode sind gänzlich erfolglos geblieben; diejenigen nach Perkin haben die Entstehung des Stereoisomeren der Aethylidenglutarsäure wahrscheinlich gemacht.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sowohl als auch bei vermindertem verliert die Aethylidenglutarsäure Wasser, und es destilliert ein Gemisch von Anhydrid neben viel unveränderter Substanz über.

Durch Kochen mit Natronlauge lagert sich die Aethylidenglutarsäure z. T. in eine isomere Säure um, welche ein mit dem Hydrobromid der Aethylidenglutarsäure identisches Bromwasserstoffadditionsprodukt giebt. Die Art der Isomerie hat sich aber bis jetzt nicht entscheiden lassen. Die bei der Darstellung des Dibromids beobachteten Erscheinungen deuten auf die auffallende Thatsache, dass durch das Kochen mit Natronlauge in der Aethylidenglutarsäure eine Verschiebung der Doppelbindung von der COOH-gruppe fort, in die $\delta\,\varepsilon$-Stellung, stattgefunden hat.

Das Ca- und Ba-salz dieser Säure sind in Wasser schwerer löslich als die der Aethylidenglutarsäure.

Aus der Analogie der Resultate der vorstehenden Arbeit mit denjenigen *Fittigs* bei den γ-Lacton-β-carbonsäuren geht hervor, dass der Zersetzung dieser beiden Klassen von Säuren durch die trockene Destillation eine allgemeine Regelmässigkeit zu Grunde liegt. Diese lässt sich in folgenden Satz zusammen-

fassen: Bei der zersetzenden Destillation von γ-Oxy-β-carboxylierten Säuren und δ-Oxy-γ-carboxylierten Säuren resp. deren Lactonsäuren, welche zwischen den beiden COOH-gruppen keine Substituenten führen, entstehen einbasische und zweibasische ungesättigte Säuren, deren Doppelbindung sich stets zwischen den beiden Kohlenstoffatomen befindet, welche ursprünglich die (OH)-gruppe und die mittelständige (COOH)-gruppe trugen.

Fichter und *Gully* haben diese Regelmässigkeit auch bei der ε-Oxy-α-Adipinsäure nachweisen können.

Sie ist vielleicht ganz allgemein gültig.